

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059431

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C08L 7/00

C08L 23/00

(21)Application number : 07-245030

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 21.08.1995

(72)Inventor : YAMAMOTO SHINJI

FUJII KAZUYOSHI

KURIHARA HIDEO

WADA TATSURO

(54) PRODUCTION OF FIBER-REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a fiber-reinforced thermoplastic resin composition improved in moldability, impact resistance, rigidity and strengths by melt-kneading a specified matrix component and a specified thermoplastic polymer, extruding the mixture and drawing and/or rolling the extruded resin.

SOLUTION: One hundred (100) pts.wt. of a polyolefin (a) of a softening point of 50° C or above or a melting point of 80-250° C, 10-400 pts.wt. of a rubbery polymer (b) of a glass transition temperature of 0° C or above, 10-400 pts.wt. of a silane coupling agent (c) and optionally 0.01-10 pts.wt. of an organic peroxide of a 1-min half-life temperature of 110-200° C are melt-kneaded or component (a) modified with component (c) and component (b) are melt-kneaded to obtain a matrix component (A). Component A and a thermoplastic polymer (B) having amide groups in the main chain and having a melting point of 135-350° C are melt-kneaded at a temperature higher than any of the melting points of component (a) and component B, the obtained mixture is extruded, and drawn and/or rolled at a draw ratio of 1.5-100 at a temperature equal to or lower than the melting point of component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120711

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59431

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 7/00 23/00	L B D		C 0 8 L 7/00 23/00	L B D

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-245030

(22) 出願日 平成7年(1995) 8月21日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 山本 新治

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 藤井 一良

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 栗原 秀夫

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィンにゴム状ポリマーと共に有機繊維を熔融混練して耐クリープ性、剛性及び強度などを改善すると、工程が複雑で成形品の外観が悪い上、重くなる。

【解決手段】 シランカップリング剤変性したポリオレフィンとゴム状ポリマーを熔融混練してマトリックスを調製する工程、そのマトリックスと熱可塑性ポリイミドをいずれの融点より高い温度で熔融混練し押出す工程、押出し物を熱可塑性ポリイミドの融点以下で延伸及び／又は圧延する工程からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】成分(a)のポリオレフィン、成分(b)のガラス転移温度が0℃以下のゴム状ポリマー及び成分(c)のシランカップリング剤を熔融混練し、又は成分(c)で処理した成分(a)を成分(b)と熔融混練して、マトリックスを調製する第1工程、上記マトリックスと成分(d)の主鎖にアミド基を有する熱可塑性ポリマーを成分(a)及び成分(d)のいずれの融点よりも高い温度で熔融混練し押出して、押出物を調製する第2工程、上記押出物を成分(d)の融点より低い温度で延伸及び／又は圧延する第3工程からなることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法。

【請求項2】成分(a)100重量部当たり、成分(b)10～400重量部及び成分(d)10～400重量部を使用することを特徴とする請求項第1項記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法。

【請求項3】成分(a)が、50℃以上の軟化点、又は80～250℃の融点を有することを特徴とする請求項第1項及び第2項のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法。

【請求項4】成分(d)が、135～350℃の範囲の融点を有することを特徴とする請求項第1項及び第2項のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形性、耐衝撃性、剛性及び強度に優れる繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンやエチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィンは、自動車のバンパー、内装材及び家電製品の外装や部品などに広く利用されている。これらのポリオレフィンにおいては、耐衝撃性を向上させるためにはエチレン-プロピレン系ゴムなどのゴム状ポリマーをブレンドすることが多い。

【0003】ポリプロピレン系樹脂にエチレン-プロピレン系共重合体ゴムがカップリング剤を介して有機短繊維状物とグラフト結合した樹脂組成物が特開平1-104636号公報に、熱可塑性樹脂に、塩素化ポリエチレンと短繊維状ポリアミドからなる組成物を配合した熱可塑性樹脂組成物が特公平2-248448号公報に開示されている。

【0004】本出願人は、ポリオレフィン、ゴム状ポリマー及び繊維状の熱可塑性ポリアミドからなる、新規な繊維強化熱可塑性樹脂組成物、及びその製造法を特願平6-68858号として提案した。提案の製造の一具体例によれば、この組成物は、ポリオレフィン、ゴム状ポリマー及びシランカップリング剤を熔融混練してマトリ

ックスを調製する工程、マトリックスをシランカップリング剤で処理された熱可塑性ポリアミドと、ポリオレフィン及びポリアミドの融点以上の温度で熔融混練する工程、この混練物をポリオレフィン及びポリアミドの融点以上の温度で押出す工程、及び押出物をポリアミドの融点未満の温度で延伸及び／又は圧延する工程からなる製造法で得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリオレフィンにゴム状ポリマーをブレンドすると、剛性、強度が低くなるとともに、降伏応力が低下し耐クリープ性が悪くなるという問題があった。従来は、ポリオレフィンにゴム状ポリマーとともに、ガラス繊維や無機充填剤をブレンドすることにより、剛性や強度、耐クリープ性の改善を図ってきた。しかし、ブレンドするガラス繊維や無機充填剤の量を増やすと、得られる成形品の外観が悪くなる上、成形品が重くなったり、工程が複雑になるという問題もあった。

【0006】本出願人が既に提案した特願平6-68858号によれば、上記の問題点が解消された繊維強化熱可塑性樹脂組成物が提供される。他方、上記提案の方法によると、ポリオレフィン及びポリアミドの両者がシランカップリング剤で処理されるが、シランカップリング剤で処理されたポリアミドは熔融粘度が大きくなり過ぎ、マトリックス中にポリアミドが均一に分散されにくく、均質な組成物が得られにくくなる場合がある。

【0007】本発明は、本出願人による上記提案の製造法をさらに改良するものであり、耐衝撃性ととともに剛性や強度、耐クリープ性にも優れ、比重の小さな繊維強化熱可塑性樹脂組成物を生産性よくかつ低コストで製造する方法を提供する。

【0008】

【課題を解決のための手段】本発明によれば、成分(a)のポリオレフィン、成分(b)のガラス転移温度が0℃以下のゴム状ポリマー及び成分(c)のシランカップリング剤を熔融混練し、又は成分(c)で処理した成分(a)を成分(b)と熔融混練して、マトリックスを調製する第1工程、上記マトリックスと成分(d)の主鎖にアミド基を有する熱可塑性ポリマーを成分(a)及び成分(d)のいずれの融点よりも高い温度で熔融混練し押出して、押出物を調製する第2工程、上記押出物を成分(d)の融点より低い温度で延伸及び／又は圧延する第3工程からなることを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法が提供される。

【0009】さらに、本発明によれば、成分(a)100重量部当たり、成分(b)10～400重量部及び成分(d)10～400重量部を使用することを特徴とする繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製造法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の繊維強化熱可塑性

樹脂組成物の製造法における各工程を具体的に説明する。

第1工程

第1工程においては、成分(a)のポリオレフィン及び成分(b)のガラス転移温度が0℃以下のゴム状ポリマーからなるマトリックスを調製する。成分(a)は80～250℃の範囲の融点を有することが好ましい。又、成分(a)として50℃以上、特に好ましくは50～200℃のビカット軟化点を有するものも用いられる。成分(a)の好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体、炭素数2～8のオレフィンとスチレンやクロロスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物との共重合体、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタクリル酸あるいはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が挙げられる。

【0011】成分(a)の具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、線状低密度ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、及びプロピレン・スチレン共重合体などが挙げられる。成分

(a)の別の具体例としては、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンが挙げられる。

【0012】これらの中でも特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリ4-メチルペンテン-1(P4MP1)、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でも、メルトフローインデックスが0.2～50g/10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。成分

(a)は1種のみ用いてもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0013】成分(b)のガラス転移温度は0℃以下、

好ましくは-20℃以下である。成分(b)の具体例としては、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、クロロブレンゴム(CR)、ニトリル・クロロブレンゴム、ニトリル・イソブレンゴム、アクリレート・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・ブタジエンゴム、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンゴムなどのジエン系ゴム、エチレン・プロピレンゴム(EP R)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ブテン・ジエンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)などのポリオレフィン系ゴム、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、ポリ塩化三フッ素化ゴム、フッ素化ゴムなどのポリメチレン型の主鎖を有するゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンオキシド・エピクロロヒドリンゴムなどの主鎖に酸素原子を有するゴム、ポリフェニルメチルシロキサンゴム、ポリメチルエチルシロキサンゴムなどのシリコンゴム、ニトロソゴム、ポリエステルウレタンゴム、ポリエーテルウレタンゴムなどの主鎖に炭素原子の他窒素原子及び酸素原子を有するゴムなどが挙げられる。又、これらのゴムをエポキシ変性したもの、シラン変性、或いはマレイン化したものも挙げられる。

【0014】成分(b)の別の具体例としては、熱可塑性のブタジエン・スチレンブロックコポリマー、オレフィン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリエステル系ゴム、1,2-ポリブタジエン系ゴム、ポリアミド系ゴム、塩化ビニル系ゴムなどを挙げることができる。

【0015】成分(c)のシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -[N-(β -メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライ

ド)] プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でも、アルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び／又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

【0016】成分(c)と共に有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物としては、1分間の半減期温度が、成分(a)の融点或いは成分(d)の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110～200℃程度のものが好ましく用いられる。

【0017】有機過酸化物の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリン酸*n*-ブチルエステル、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、パーオキシネオデカン酸2, 2, 4-トリメチルペンチル、パーオキシネオデカン酸 α -キミル、パーオキシネオヘキサン酸-*t*-ブチル、パーオキシピバリン酸-*t*-ブチル、パーオキシ酢酸-*t*-ブチル、パーオキシラウリル酸-*t*-ブチル、パーオキシ安息香酸-*t*-ブチル、パーオキシイソフタル酸-*t*-ブチルなどが挙げられる。中でも、1分間の半減期温度が、溶融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分間の半減期温度が80～260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0018】成分(c)と有機過酸化物とを併用することにより、成分(a)の分子鎖上にラジカルが形成され、このラジカルが成分(c)と反応することにより、成分(a)と成分(c)との間の反応を促進させると考えられる。このときの有機過酸化物の使用量は、成分(a)100重量部に対して、0.01～1.0重量部の範囲が好ましい。

【0019】但し、成分(b)として天然ゴムやポリイソブレン、或いはスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体を用いるときは、有機過酸化物を用いなくてもよい。天然ゴムやポリイソブレン、及びスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体のようにイソブレン構造を持つゴムは、混練時にメカノケミカル反応によって主鎖の切断が起こり、主鎖末端に-COO・基を有する一種の過酸化物が生成し、これが上記の過酸化物と同様の作用をするものと考えられるからである。

【0020】マトリックスの調製法としては、成分(a)、成分(b)及び成分(c)を溶融混練する方法、成分(a)を成分(c)と溶融混練し、ついで成分(b)と溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練は、樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置を用いて行うことができる。このような装置としては、バンバリー

型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい。

【0021】成分(b)の使用量は、成分(a)100重量部当たり、好ましくは10～400重量部、さらに好ましくは20～250重量部の範囲であり、最も好ましくは50～200重量部の範囲である。成分(b)の使用量が10重量部より少ないと、耐衝撃性の優れた繊維強化熱可塑性樹脂組成物が得られにくくなり、成分

(b)の割合が400重量部を越えると最終製品である繊維強化熱可塑性樹脂組成物の耐クリープ性、即ち荷重を懸けて一定時間放置しその後荷重を取り去ったときの残留伸びが大きくなる傾向を示す。

【0022】成分(c)の使用量は、(a)成分100重量部に対して、0.1～2重量部、特に0.5～1.5重量部の範囲であることが好ましい。成分(c)の使用量が0.1重量部よりも少ないと、(a)成分及び

(b)成分との間に強固な結合が形成されにくくなり、最終製品の耐クリープ性が低下するようになる。成分

(c)の使用量が2重量部よりも多いと、成分(d)が微細繊維になりにくくなり、最終製品の耐クリープ性が低下する傾向を示す。

【0023】この工程で得られるマトリックスにおいて、成分(a)と成分(b)との間には炭素-珪素-炭素結合が形成され、これにより成分(a)と成分(b)とは、その界面で結合する。

【0024】第2工程

第2工程においては、第1工程で得られる成分(a)及び成分(b)からなるマトリックスと成分(d)の主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーとを、成分

(a)及び成分(d)のいずれの融点以上の温度で溶融混練し、ついで押出して押出物を調製する。

【0025】成分(d)は135～350℃の範囲、特に160～265℃の範囲の融点を有することが好ましい。成分(d)の例としては、熱可塑性ポリアミド及び尿素樹脂が挙げられる。これらの内、押し出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるという理由から、熱可塑性ポリアミドが好ましいものとして挙げられる。

【0026】熱可塑性ポリアミドの具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスベリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタ

ル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0027】これらの熱可塑性ポリアミドの内、特に好ましいものとしては、ナイロン6 (PA6)、ナイロン66 (PA66)、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、及びナイロン12などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの熱可塑性ポリアミドは、10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0028】成分(d)の使用量は、成分(a)100重量部に対して、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは20~300重量部、最も好ましくは50~300重量部である。成分(d)の使用量が10重量部より少ないと、最終製品である繊維強化弾性体組成物の耐クリープ性が低下する。他方、成分(d)の使用量が400重量部を超えると、後述する工程において成分(d)の微細な繊維の形成が困難になる傾向を示す。

【0029】第1工程で得られるマトリックスと成分(d)とは、成分(a)及び成分(d)のいずれの融点以上の温度で熔融混練する。この熔融混練は、バンバリー型ミキサー、及び二軸混練機などの強大な剪断速度下で混練できる装置で好適に行うことができる。この熔融混練により、成分(d)は成分(a)及び成分(b)のいずれとも、界面で結合する。このことは、繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成分(a)及び成分(b)のいずれも溶解する溶媒、例えばキシレンなどの中で熱抽出すると、成分(d)と結合していない成分(a)及び成分(b)は、溶媒除去され、残りの成分(c)の繊維をオージクロロベンゼン-フェノール混合溶媒(85:15)に溶解してNMRで測定すると成分(a)及び成分(b)に由来するピークが観測されることにより証明される。

【0030】本工程における熔融混練を(d)成分の融点以下の温度で行っても、得られる混練物は成分(a)及び成分(b)からなるマトリックス中に成分(d)の微細な粒子が分散した構造にはならず、従って、かかる混練物を後続する工程で処理しても、成分(d)は微細な繊維にならない。

【0031】熔融混練物を紡糸口金あるいはインフレーションダイ又はTダイから押出して紐状あるいは糸状の押出物を得る。押出温度は(d)の融点以上の温度、好ましくは成分(d)の融点から融点より30℃高い温度の範囲である。

【0032】本工程においては、成分(a)及び成分(b)かなるなるマトリックスと成分(d)とを熔融混練する第1段階、及び熔融混練物を紐状又は糸状に押し出す第2段階に分割して実施することもできる。即ち、第1段階において、上記の熔融混練物のペレットを得た後、このペレットを再度、熔融して紐状又は糸状に押し出すことができる。

【0033】この工程で得られ押出物において、成分(d)が、成分(a)及び成分(b)と炭素-珪素-炭素結合によって結合されている。

【0034】第3工程

第3工程においては、第2工程で得られる紐状又は糸状の押出物を延伸及び/又は圧延して、成分(d)を繊維形状に変換させて、最終製品である繊維強化熱可塑性樹脂組成物を得る。押出物を延伸する際のドラフト比は好ましくは1.5~100、さらに好ましくは5~80、最も好ましくは10~50である。ドラフト比とは、押出口金を通ずる押出物の速度に対する巻取速度の比を意味する。押出物の延伸は、成分(d)の融点未満の温度、好ましくは成分(d)の融点より10℃以上低い温度で行われる。押出物の延伸に代えて、押出物を圧延ロールなどで連続的に圧延することもできる。得られる紐状、糸状、あるいはテープ状の製品はそのまま所謂ヤーンプレグとして使用してもよく、ベレタイザーによりペレット状にしてもよい。

【0035】本発明で得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物においては、成分(d)はその殆どが微細な繊維として上記のマトリックス中に分散している。具体的には、成分(d)の好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上が微細な繊維として分散している。成分(d)の繊維の平均繊維径は通常1μm以下、好ましくは0.05~0.8μmの範囲である。アスペクト比(繊維長/繊維径)は一般には10以上である。

【0036】そして、既述したように、成分(d)は、成分(a)、成分(b)のいずれとも界面で結合している。(d)成分に対して結合した(a)成分及び(b)成分の和が1~20重量%、特に5~15重量%の範囲が好ましい。

【0037】本発明で得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、そのまま各種の成形品に成形することができ。また、この樹脂組成物は天然ゴムやジエン系合成ゴムなどの加硫可能なゴムと混練した後、常法に従って加硫することにより、繊維強化弾性体とすることもできる。上記の混練は成分(d)の融点より低い温度で行う必要が

ある。

【0038】上述の工程は、各工程毎に分離して説明したが、第1供給口、第2供給口及び第3供給口を有し、各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯及び第3混練帯を有する二軸混練機を用いて連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定的、安全な製造法になる。

【0039】

【発明の効果】本発明で得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物においては、成分の(a)ポリオレフィンと成分(b)のゴム状ポリマーからなるマトリックス中に、成分(d)熱可塑性ポリアミドからなる微細な繊維が分散しており、このマトリックスと微細な繊維との間には結合が存在しているが、組成物全体としては熱可塑性である。従って、この繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、生産性に優れ且つ低コストで製造でき、通常の熱可塑性樹脂と同様に射出成形や押出成形、プレス成形ができる。そして、耐衝撃性及び剛性及び強度に優れるだけでなく耐クリープ性で軽量な成形品が得られる。

【0040】また、本発明で得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、ヤーンプリプレグとして用いることができる。この場合は、ヤーンプリプレグをマット状にしたリ、或いは平織り、簾織り、朱子織りなどの織物にし、これをスタンピング成形してもよい。

【0041】さらに、本発明で得られる繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、天然ゴムやポリブタジエンゴムなどと混練することにより、繊維強化弾性体を得ることができる。この繊維強化弾性体は、ダイスウェルが小さい上、300%以上にも達する大きな伸びを有し、且つモジュラスも大きいという特徴を有する。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明についてさらに具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。実施例及び比較例において、繊維強化熱可塑性樹脂組成物の物性は以下のようにして測定した。

【0043】組成物の物性

密度：ASTM D1505に準拠して測定。

引張弾性率：パイロンDDV-II型(オリエンテック社製)にて23℃で複素弾性率を測定し、その値を用いた。

引張降伏応力：ASTM D638に準拠して測定。

引張破断強度(引張強度)：ASTM D638に準拠して測定。

耐クリープ性：長さ L_0 の試料に5MPaの荷重を懸け、1時間後の長さ L を測定次式を用いて計算した。

耐クリープ性 $= (L - L_0) / L_0 \times 100$

平均繊維径： α -ジクロロベンゼンとキシレンの混合溶媒(容量比50:50)中で100℃で還流して繊維強化熱可塑性樹脂組成物中のポリオレフィン及びゴム状ポ

リマーを抽出、除去し残った繊維を走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維径の電子顕微鏡画像から繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

結合率：上記の繊維を α -ジクロロベンゼンとフェノールの混合溶媒(容量比85:15)に溶解して $^1\text{H-NMR}$ で測定して、繊維化したポリアミドに対して、繊維化したポリアミドと結合したポリオレフィン-ゴム状ポリマーの割合を重量%で示した。

成形性：180℃でホットプレスでシートを作製し、シート面の平滑性を目視で観察、以下の如く評価して示した。

◎；全く平滑で優れる ○；殆ど平滑で良い

△；荒れがあり不十分 ×；荒れ又は粘着性があり成形できない

【0044】実施例1~4

成分(a)としてポリプロピレン〔宇部興産(株)製、ウベポリプロ J109、融点165~170℃、メルトフローインデックス9g/10分〕、成分(b)として天然ゴム(SMR-L)、成分(d)としてナイロン6〔宇部興産(株)製、宇部ナイロン1030B、融点215~220℃ 分子量30,000〕を用いた。まず、成分(a)100重量部、成分(b)100重量部、成分(c)0.75重量部の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び0.1重量部の4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリン酸*n*-ブチルエステルをバンバリー型ミキサーで成分(a)の融点以上の温度で変性して、マトリックスを調製した。これを170℃でダンプ後ペレット化した。

【0045】このマトリックスと成分(d)を50、100、150、200重量部に変化して、250℃に加温した二軸混練機で混練し、二軸混練機の先端に取り付けたギヤーポンプを介して取り付けられたノズルを通してストランド状に押し出し、ドラフト比20で常温で引き取りつつペレタイザーでペレット化した。ペレットを180℃でプレスでシート状に成形した。このシートは平滑な表面を有していた。このシートからダンベル状のサンプルを採取し、それぞれ物性を測定した。測定結果を表1に示す。

【0046】このペレットから成分(a)及び成分

(b)を抽出除去して得た成分(d)の微細な繊維を走査型電子顕微鏡で観察したところ平均繊維径は0.2 μm であり(図1；実施例2)、ペレット全体に均一に分散していた。この繊維のNMR測定では成分(d)のナイロン6のアミド基のプロトンに由来するピーク他、成分(a)及び成分(b)のメチル基に由来するピークが認められた。図2は実施例2の場合のNMRチャートである。ナイロン6の繊維の割合の増加に従って高い引張弾性率、引張強度及び耐クリープ性を示すことがわかった。応力-伸び曲線には引張降伏応力は観測されなかった。測定結果と各成分の配合割合を表1に示した。

【0047】実施例5～7

成分(b)として、EPDM(日本合成ゴム株式会社製、EP-22)、NBRあるいはヒドリングゴム100重量部を使用した以外は実施例2を繰り返した。得られたペレットについて、それぞれの物性を測定した。測定結果と各成分の配合割合を表1に示す。実施例2に比較して引張弾性率がやや向上するが他の物性はほぼ同等であった。応力-伸び曲線には引張降伏応力は観測されなかった。

【0048】実施例8～10

成分(a)としてPP[宇部興産(株)製、ウベポリプロ J309G]、HDPE[丸善ポリマー(株)、ケミレッツ-HD3070]、LDPE[宇部興産(株)製、F552]100重量部を使用し、成分(b)及び成分(d)の使用量をそれぞれ133部及び117重量部に変え、さらにドラフト比を50に変えた以外は実施例1を繰り返した。

【0049】得られたペレットについて、それぞれの物性を測定した。測定結果と各成分の配合割合を表1に示す。実施例2に比較して実施例10以外は引張弾性率、

引張強度がかなり向上するが他の物性はほぼ同等であった。応力-伸び曲線には引張降伏応力は観測されなかった。

【0050】比較例1

実施例1と同様に成分(a)と成分(b)にシランカップリング剤、有機過酸化物を添加して混練、マトリックスを調製した。得られたマトリックスをシート状に成形し、それぞれの物性を測定した。応力-伸び曲線には引張降伏応力が観測された。結果を表1に示す。

【0051】比較例2

成分(a)を使用しなかった以外は、実施例2と同様に行って混練物を得、この混練物をドラフトを懸けつつ紐状に押出した。この押出し物は粘着性があるため、ペレット化できなかった。この押出し物をハサミで約3mmにカットして、180℃でシートを成形し、物性を測定した。応力-伸び曲線には引張降伏応力が観測された。結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

成分 重量部	実 施 例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
(a) P P ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	100
成 P P ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
分 HDPE	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
LDPE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
(b) N R	100	100	100	100	—	—	—	133	133	133	100	100
成 EPDM	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
分 NBR	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
ヒドリンゴム	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
(d) 成分 NA 6	50	100	150	200	100	100	100	117	117	117	—	100
ドラフト比	20	20	20	20	20	20	20	50	50	50	20	20
密度g/cc×10 ⁻³	924	976	984	992	962	1004	1082	976	992	983	890	981
引張弾性率MPa	390	424	458	502	490	482	501	685	630	280	382	249
引張降伏応力MPa	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5
引張強度MPa	12	19	20	24	22	18	18	24	22	15	6	5
耐クリープ性%	10	4	2	1	1	3	2	1	1	4	150	破壊
平均繊維径μm	0.2	0.2	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	—	0.3
結合率 %	14	13	11	7	—	—	—	—	—	—	—	10
成形性 180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

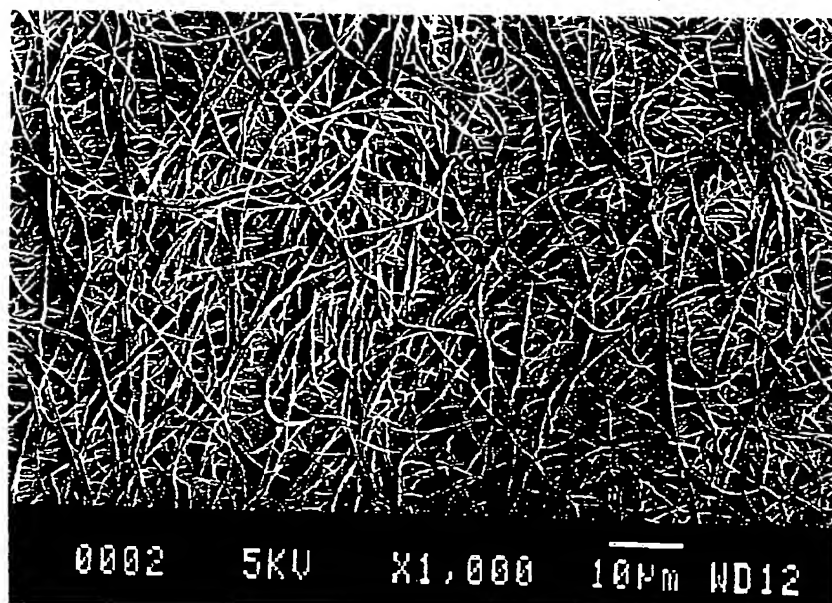
PP ¹⁾, PP ²⁾ 宇部興産製:;ウベポリプロ J109, ウベポリプロ J309G

【図面の簡単な説明】

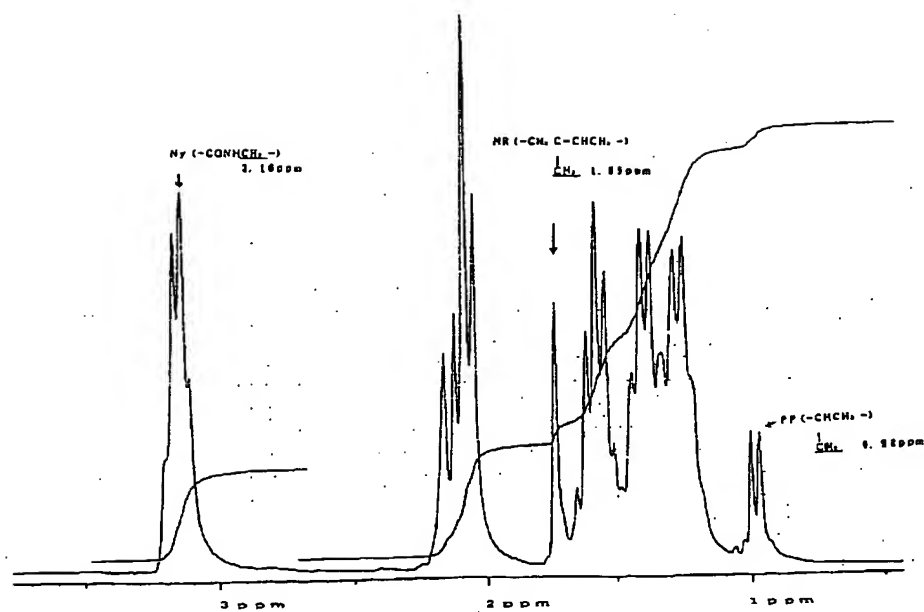
【図1】実施例2の繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形して得られたペレットの溶媒抽出残分のナイロン6繊維の分散状態を示す図面に代える電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例2の繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形して得られたペレットの溶媒抽出残分のナイロン6繊維のH¹-NMRスペクトルである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 達郎

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内